

10 / 528,901

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

NOTIFICATION DE LA DATE DE RECEPTION DU
DOCUMENT DE PRIORITE OU DU NUMERO DE LA
DEMANDE ANTERIEURE

(instruction administrative 323.a), b) et c) du PCT)

Expéditeur : L'OFFICE RECEPTEUR

mande internationale n°

PCT/FR03/02789

date du dépôt international (jour/mois/année)

(23/09/2003) 23 SEPTEMBRE 2003

Destinataire :

Bureau international de l'OMPI

34, chemin des Colombettes

1211 GENEVE 20

SUISSE

référence du dossier du déposant ou du mandataire

AM1890-PGR/db

Date d'expédition (jour/mois/année)

(20/07/2005) 20 JUILLET 2005

déposant

ARKEMA

1. ☐ L'office récepteur signale la réception du ou des documents de priorité indiqués ci-dessous le

2. ☒ L'office récepteur signale la réception d'une demande de préparation et de transmission au Bureau international du ou des documents de priorité indiqués ci-dessous le **23 Septembre 2003 (23/09/2003)**

Identification du ou des documents de priorité :

date de priorité

n° de la demande antérieure

pays ou office régional
ou office récepteur du PCT

25 Septembre 2002
25/09/2002

0211923

FR

Nom et adresse postale de l'office récepteur
Institut National de la Propriété Industrielle
97, boulevard Carnot - 59040 Lille Cedex

Télécopie : **03.28.36.34.81**

Affaire suivie par : **Véronique PLATEAU**

Téléphone : **03.28.36.34.13**



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 JUIL. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 W / 262999

REMISE DE PRIÉE DATE 25 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 25 SEP. 2002		11 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE ATOFINA Mr Pierre GRANET - Département Propriété Industrielle 4/8, Cours Michelet La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 1890 PGR/EVE			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie 1743	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION D'ALKYLMERCAPTANS PAR ADDITION D'HYDROGENE SULFURE SUR UNE OLEFINE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		. 3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0	
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80	
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 25 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT 0211923 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		AM 1890 PGR/EVE	
6 MANDATAIRE			
Nom		GRANET	
Prénom		Pierre	
Cabinet ou Société		ATOFINA	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633	
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.49.00.89.68	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.49.00.80.87	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		pierre.granet@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pierre GRANET		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

Procédé catalytique de fabrication d'alkylmercaptans par addition d'hydrogène sulfuré sur une oléfine.

La présente invention concerne le domaine des mercaptans (encore appelés thiols) et a plus particulièrement pour objet un procédé catalytique pour la fabrication de mercaptans à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré, en présence d'hydrogène et d'un catalyseur spécifique.

L'intérêt industriel des mercaptans ou thiols fait que de nombreux travaux ont été effectués en vue de la mise au point de la fabrication de ces composés.

On connaît notamment un procédé largement employé qui met en oeuvre la réaction de l'hydrogène sulfuré avec un alcool ou une oléfine. Dans une telle réaction, on obtient en particulier comme sous-produit un ou plusieurs thioéthers qui résultent de réactions secondaires, et principalement de la réaction du mercaptan (formé dans la réaction principale) sur le réactif de départ c'est-à-dire soit l'alcool, soit l'oléfine, selon le procédé utilisé.

Les thioéthers obtenus en tant que sous-produits lors de la fabrication de mercaptans n'ont généralement pas d'intérêt commercial.

Il est donc essentiel d'améliorer la sélectivité du catalyseur mis en oeuvre dans la réaction, de manière à augmenter le rendement en thiol, plus particulièrement lorsque ce dernier est obtenu par addition d'hydrogène sulfuré sur une oléfine, réaction souvent appelée sulfhydratation.

Des méthodes de sulfhydratation ont été proposées, visant à faire réagir sous pression de l'hydrogène sulfuré (H_2S) sur une oléfine en présence de différents catalyseurs.

Bien des catalyseurs ont été proposés dans l'art antérieur, notamment de l'acide phosphorique supporté (par l'US 2950324), de la silice avec de faibles quantités d'alumine (par l'US 2951875), une zéolite synthétique (par les US 4102931 et US 5453544) ou une résine échangeuse d'ions (cf US 4102931). Les résines échangeuses d'ions permettent d'obtenir des valeurs intéressantes pour la conversion de l'oléfine, et la sélectivité en mercaptan. Toutefois ces résines se dégradent à partir de $100^{\circ}C$, et sont totalement décomposées à $140^{\circ}C$. Il en résulte qu'elles ne permettent pas de catalyser les réactions de sulfhydratation qui, en raison de l'oléfine utilisée, nécessitent une température élevée.

Le brevet US 6162952 décrit un catalyseur supporté sur un oxyde (TiO_2 ou ZrO_2) associé à un site acide H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou WO_3 . Cependant en raison de la stabilité également limitée de ces solides en température (à environ 200°C), ce catalyseur présente le même inconvénient que précédemment.

5 Le brevet US 3036133 décrit la préparation de l'éthylmercaptan et du diéthylsulfure par addition de l' H_2S sur l'éthylène, en présence d'un catalyseur comprenant de la silice ou de l'alumine activée par un hétéropolyacide, ou un de ses sels alcalins ou alcalino-terreux. Cependant ce catalyseur donne lieu, lorsqu'il est employé pour une oléfine autre que l'éthylène, par exemple le propène ou le butène, à
10 une conversion en oléfine faible. De plus la sélectivité, et donc le rendement en mercaptan est généralement insuffisant.

Un catalyseur solide comprenant un acide 12-phosphotungstique supporté sur silice est également décrit par le brevet US 5,420,092. Ce document enseigne, plus généralement, la mise en oeuvre d'un hétéropolyacide combiné à un métal du groupe
15 VIII, mais dans le domaine éloigné de l'isomérisation des paraffines.

Il a maintenant été trouvé un nouveau procédé catalytique pour la préparation de mercaptans à partir d'oléfines et d'hydrogène sulfuré qui met en oeuvre de l'hydrogène dans le flux réactionnel et un catalyseur spécifique. Il présente l'avantage de pouvoir être utilisé à une température plus haute, d'obtenir un rendement amélioré
20 pour le mercaptan désiré, et de maintenir une activité élevée pour le catalyseur au cours du temps.

L'invention a donc pour objet un procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré, caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition catalytique comprenant un acide fort et au
25 moins un métal appartenant au groupe VIII de la classification périodique.

La combinaison de l'hydrogène avec cette composition catalytique permet de stabiliser l'activité du catalyseur dans le temps à un haut niveau, et ceci même pour une température d'emploi relativement élevée. Ce résultat est d'autant plus surprenant qu'il est obtenu dans un milieu sulfurant, connu pour empoisonner les sites actifs des
30 catalyseurs.

L'acide fort utilisable dans la composition catalytique est pris dans le groupe comprenant :

- (a) un ou plusieurs hétéropolyacide(s) choisi(s) parmi :

- (i) un composé de formules : $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}, n\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, n\text{H}_2\text{O}$ dans lesquelles n est un nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de cristallisation, et (s'agissant d'un produit commercial) est généralement compris entre 0 et 30, de préférence entre 6 et 20 ;

- (ii) un sel de potassium, rubidium, césium ou d'ammonium d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;

- (b) une zircone sulfatée,

- (c) une zircone tungstée,

- (d) une zéolithe, et

- (e) une résine cationique.

L'hétéropolyacide (i) est généralement obtenu par la condensation de 2 ou plus oxoacides différents, tels que l'acide phosphorique, l'acide silicique ou l'acide tungstique. Il est soluble dans l'eau ou dans un solvant organique polaire. Le composé de formule : $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, n\text{H}_2\text{O}$ est connu sous la dénomination d'acide 12-phosphotungstique ou 12-tungstophosphorique, et est disponible dans le commerce. Le composé de formule : $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}, n\text{H}_2\text{O}$ est connu sous le nom d'acide 12-tungstosilicique ou 12-silicotungstique, et est également disponible dans le commerce. Le composé de formule : $\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}, n\text{H}_2\text{O}$ peut être préparé selon le mode opératoire décrit dans la référence suivante : A. P. Ginsberg, *Inorganic Synthesis*, Vol 27, Published by J. Wiley & sons (1990) pages 105-107.

L'hétéropolyacide (ii) est un sel obtenu par substitution partielle d'un ou plusieurs protons de l'hétéropolyacide (i) par le cation correspondant. Il est clair pour l'homme du métier qu'une telle substitution ne peut être totale, sans quoi l'acidité serait perdue. Un tel sel est préparé à partir d'une solution de l'hétéropolyacide (i) à laquelle est ajoutée la quantité souhaitée du précurseur de l'alcalin ou de l'ammonium. Le précurseur préféré est le chlorure ou le carbonate correspondant. Le sel précipité est séparé, puis séché dans des conditions douces, de préférence par centrifugation suivie d'une lyophilisation. On peut citer comme référence: N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, J.C. Vedrine, *Catal. Lett.*, 34 (1995) pages 224-225.

La zircone sulfatée (b) est préparée par imprégnation d'acide sulfurique sur un support d'oxyde de zirconium conformément au procédé décrit dans la référence : F. R. Chen, G. Coudurier, J-F Joly and J.C. Vedrine, *J. Catal.*, 143 (1993) page 617.

La zircone tungstée (c) est préparée par imprégnation d'oxyde de tungstène sur un support d'oxyde de zirconium, conformément au procédé décrit dans le brevet Soled et al. US 5113034.

5 Selon une première variante de réalisation du procédé selon l'invention, le catalyseur mis en oeuvre dans celui-ci comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e). Cette variante est préférée car, en raison des propriétés de surface spécifique d'un tel acide fort, ce dernier convient généralement comme support. Il n'est donc pas dans ce cas nécessaire de déposer l'acide fort sur un support.

10 La composition catalytique comprend dans ce cas :

- de 90 à 99,9 %, de préférence de 98,5 à 99,5 %, en poids d'acide fort, et

- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids de métal du groupe VIII.

15 Selon une deuxième variante de réalisation, le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (i). Cette variante est préférée en raison d'une activité particulièrement avantageuse du catalyseur dans la réaction de sulfhydrolyse.

La composition catalytique comprend dans ce cas :

20 - de 10 à 60 %, et de préférence de 25 à 50 % en poids d'acide fort,
- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de métal du groupe VIII, et

25 - de 30 à 80 % de préférence de 48 à 75 % en poids d'un support choisi parmi la silice SiO_2 , l'alumine Al_2O_3 , l'oxyde de titane TiO_2 , la zircone ZrO_2 ou du charbon actif.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, l'acide fort mis en oeuvre dans le catalyseur est l'acide 12-phosphotungstique, imprégné de préférence sur de la silice.

30 Le ou les métaux appartenant au groupe VIII de la classification périodique généralement compris dans la composition catalytique mise en oeuvre sont choisis parmi notamment le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine.

On préfère employer un métal du groupe VIII choisi parmi le palladium, le ruthénium et le platine, et tout particulièrement le platine.

Une composition catalytique particulièrement préférée est celle comprenant environ : 40 % en poids d'acide 12-phosphotungstique, 1 % de platine et 59 % de silice.

La composition catalytique mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention
5 peut être préparée de façon générale de la manière suivante.

Lorsque l'acide fort utilisé est l'un des composés (i), on procède à :

- (1) un traitement thermique du support sous vide à une température comprise entre 90 et 150°C, de préférence autour de 100°C, puis
- (2) une imprégnation du support ainsi traité avec une solution aqueuse ou
10 organique de pH acide contenant le composé (i) et un précurseur acide du métal du groupe VIII, puis
- (3) un séchage du solide ainsi obtenu, puis
- (4) un traitement par H_2 à une température comprise entre 80 et 300°C, de préférence entre 180 et 250 °C.

15 Le traitement thermique de l'étape (1) a pour but de désorber l'eau éventuellement adsorbée dans les pores du support.

Dans l'étape (2), on entend par précurseur acide un composé donnant en solution aqueuse un complexe cationique ou anionique dudit métal. Des exemples de tels composés sont, dans le cas du platine : l'hydroxyde de platine tétramine, le
20 chlorure de platine tétramine, le dinitrodiamine-platine (II), ou encore, dans le cas du palladium, le chlorure de palladium, $Pd(NH_3)_4Cl_2$, $(NH_4)_2(PdCl_4)$. Des exemples de tels composés sont encore, dans le cas du platine : l'acide hexachloroplatinique (encore appelé hexachloroplatinate (IV) d'hydrogène), le tetrachloroplatinate (II) d'ammonium, l'hexachloroplatinate (IV) d'ammonium. La liste des précurseurs acides
25 est donnée précédemment à titre purement illustratif, sans limiter les composés utilisables comme précurseur acide par l'homme du métier.

Dans l'étape (3), le séchage peut être par exemple réalisé en chauffant le support imprégné, éventuellement sous vide, à une température généralement comprise entre la température ambiante et 120 °C, durant un temps allant de 30
30 minutes à 5 heures.

Le traitement par H_2 de l'étape (4) est avantageusement réalisé sur le catalyseur lorsque ce dernier est placé dans le réacteur de sulfhydrolyse, et a pour but la réduction du précurseur acide en métal du groupe VIII.

Lorsque le catalyseur mis en oeuvre comprend comme acide fort un hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e), il peut être préparé selon le même procédé, à l'exception du fait que le traitement thermique n'est pas obligatoire, et doit même être supprimé ou modifié en fonction des caractéristiques du support.

La composition catalytique décrite précédemment est mise en oeuvre dans le procédé de fabrication de mercaptan selon l'invention qui comprend la réaction d'hydrogène sulfuré (H_2S) sur une oléfine en présence d'hydrogène.

Ce procédé est effectué en phase gaz, dans la mesure où les conditions de température et de pression utilisées sont telles que les réactifs et les produits sont à l'état gazeux.

L'hydrogène est introduit dans le procédé à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire H_2S / H_2 compris entre 0,05 et 200, de préférence entre 0,1 et 100.

L'oléfine utilisée comme réactif de départ a pour formule générale :



dans laquelle R_1, R_2, R_3, R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

L'oléfine préférentiellement utilisée est l'éthylène. La réaction de sulfhydratation conduit dans ce cas à l'éthylmercaptan (ou éthanethiol).

L'hydrogène sulfuré est introduit dans le procédé en quantité suffisante pour obtenir la conversion de l'oléfine. En général cette quantité correspond à un rapport molaire H_2S / oléfine compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 30, encore plus préférentiellement entre 4 et 12.

Les réactifs décrits ci-dessus sont mis en contact, en présence d'une charge de la composition catalytique définie précédemment, dans une zone réactionnelle adaptée, dans des conditions réactionnelles propres à produire le thiol désiré.

On préfère mettre en oeuvre le procédé dans un réacteur alimenté en continu par les réactifs, mais un réacteur de type batch peut également être utilisé.

La température de réaction varie selon l'oléfine utilisée et le degré de conversion désiré, mais se situe généralement dans un domaine compris entre 30 et 350°C, de préférence entre 50 et 250°C.

La pression à laquelle la réaction est réalisée varie également dans de larges limites. Habituellement, elle se situe entre la pression atmosphérique et 50 bars, de préférence entre la pression atmosphérique et 15 bars.

Le temps de contact est généralement compris entre 1 et 50 s, de préférence entre 2 et 30 s.

Les exemples ci-après sont donnés à titre purement illustratifs de l'invention, et ne doivent nullement être interprétés comme une limitation de celle-ci. Dans ces exemples l'abréviation HPW correspond à l'acide 12-phosphotungstique de formule $H_3PW_{12}O_{40},nH_2O$.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur Pt et HPW supportés sur SiO_2

Pour 200 g de SiO_2 , on prépare une solution aqueuse comprenant 7,5 g de l'acide hexachloroplatinique, de formule H_2PtCl_6 et 140 g d' HPW (poids exprimé en équivalent acide anhydre, soit avec n égal à 0).

On utilise comme support du catalyseur une silice amorphe ayant une surface spécifique (ou BET) de $315 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, un diamètre de pores de l'ordre de 12 à 14 nm et un volume poreux de $1,6 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Ce support est préalablement traité sous vide à une température de 100°C .

L'imprégnation de la solution précédemment obtenue sur le support ainsi traité est réalisée sous vide par aspiration. Une fois la solution imprégnée, le mélange est agité pendant 1 heure à pression atmosphérique.

Le produit obtenu est séché sous vide, à température ambiante, puis est soumis à un traitement par de l'hydrogène à une température de 200°C visant à réduire le platine.

Le catalyseur obtenu est constitué de 59% en poids de SiO_2 , 1% en poids de platine et 40% en poids d'HPW.

Exemple 2 : Préparation de l'éthyl mercaptan (CH_3CH_2-SH) à partir de l'éthylène :

On utilise un microréacteur de 15 mm de diamètre présentant une capacité utile de 5 ml chargé de 1,2 ml (0,1 g) de la composition catalytique préparée selon l'exemple 1.

A travers cette charge, on fait passer par heure, 70 l d'éthylène (soit 3 mole), 270 l d' H_2S (soit 12 mole) et 1700 l d' H_2 (soit 53 mole).

La pression dans le réacteur est maintenue à pression atmosphérique et la température est fixée à 200°C.

- 5 Après avoir atteint l'état stationnaire, on mesure une conversion en oléfine de 3,4% et un rendement en éthyl mercaptan de 3,3%.

- 10 Exemple 3 : Préparation de l'éthyl mercaptan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SH}$) à partir de l'éthylène – Evolution de la conversion de l'éthyl mercaptan en fonction du temps :

On répète l'exemple 2 en poursuivant la réaction de sulfhydratation pendant 48 heures avec la même charge de composition catalytique, et en procédant périodiquement (en fonction du temps exprimé en heures) à la mesure de la conversion de l'éthylène.

- 15 Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Temps (heures)	Conversion de l'éthylène (en %)
1	4,5
2	4,3
20	3,4
48	3,4

- 20 Le tableau 1 montre que le système catalytique préparé à l'exemple 1 et utilisé en présence d'hydrogène selon le procédé de l'invention a une bonne stabilité au cours du temps.

- 25 Exemple 4 (comparatif) : Préparation de l'éthyl mercaptan (Et-SH) à partir de l'éthylène avec un catalyseur de type Cr_2O_3 supporté sur Al_2O_3

- 30 On répète l'exemple 2 en supprimant l'introduction de H_2 et en remplaçant la composition catalytique de l'exemple 1 par un catalyseur de type Cr_2O_3 supporté sur Al_2O_3 (teneur en Cr de 19% en poids). Un tel catalyseur est souvent utilisé dans des conditions industrielles de fabrication, et est utilisé ici à titre de référence.

On mesure, également à l'état stationnaire, une conversion initiale de l'éthylène de 1,3 % et un rendement en éthyl mercaptan de 1,2 %.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un mercaptan à partir d'une oléfine et d'hydrogène sulfuré,
 5 caractérisé en ce qu'il est effectué en présence d'hydrogène et d'une composition
 catalytique comprenant un acide fort et au moins un métal appartenant au groupe VIII
 de la classification périodique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide fort est pris dans le
 10 groupe comprenant :

- (a) un ou plusieurs hétéropolyacide(s) choisi(s) parmi :

- (i) un composé de formules : $H_3PW_{12}O_{40}, nH_2O$,
 $H_4SiW_{12}O_{40}, nH_2O$ ou $H_6P_2W_{18}O_{62}, nH_2O$ dans lesquelles n est un
 15 nombre entier représentant le nombre de molécules d'eau de
 cristallisation, et est compris entre 0 et 30, de préférence entre 6 et 20 ;

- (ii) un sel de potassium, rubidium, césium ou d'ammonium
 d'au moins un composé (i) ou un mélange de tels sels ;

- (b) une zircone sulfatée,

- (c) une zircone tungstée,

- (d) une zéolithe, et

- (e) une résine cationique.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide fort est un
 hétéropolyacide (ii), ou l'un des composés (b), (c), (d) ou (e).

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la composition catalytique
 comprend :

- de 90 à 99,9 %, de préférence de 98,5 à 99,5 %, en poids d'acide fort,

et

- de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,05 à 1,5 % en poids de métal du

groupe VIII.

5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide fort est un
 hétéropolyacide (i).

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend :

- 5
- de 10 à 60 %, et de préférence de 25 à 50 % en poids d'acide fort,
 - de 0,01 à 10 %, de préférence de 0,1 à 2 % en poids de métal du groupe VIII, et
 - de 30 à 80 % de préférence de 48 à 75 % en poids d'un support choisi parmi la silice SiO₂, l'alumine Al₂O₃, l'oxyde de titane TiO₂, la zircone ZrO₂ ou du charbon actif.

10

7. Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que l'acide fort est l'acide 12-phosphotungstique, imprégné de préférence sur de la silice.

15 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine

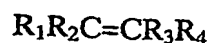
20 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le métal est choisi parmi le palladium, le ruthénium et le platine.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le métal est le platine.

25 11. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 5 à 10, caractérisé en ce que la composition catalytique comprend environ : 40 % en poids d'acide 12-phosphotungstique, 1 % de platine et 59 % de silice.

30 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'hydrogène est introduit à raison d'une quantité correspondant à un rapport molaire H₂S / H₂ compris entre 0,05 et 200, de préférence entre 0,1 et 100.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'oléfine utilisée a pour formule générale :



(I)

dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, linéaire ou ramifié.

- 5 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'oléfine utilisée est l'éthylène.
- 10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'hydrogène sulfuré est introduit dans une quantité correspondant à un rapport molaire H_2S / oléfine compris entre 1 et 100, de préférence entre 2 et 30, encore plus préférentiellement entre 4 et 12.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235 02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1890 - PGR/EVE	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		08 11 923	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE CATALYTIQUE DE FABRICATION D'ALKYLMERCAPTANS PAR ADDITION D'HYDROGENE SULFURE SUR UNE OLEFINE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		FREMY	
Prénoms		Georges	
Adresse	Rue	Chemin de Coulomme	
	Code postal et ville	64390	SAUVETERRE DE BEARN
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ESSAYEM	
Prénoms		Nadine	
Adresse	Rue	Chapulay	
	Code postal et ville	38540	SAINT-JUST CHALEYSSIN
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LACROIX	
Prénoms		Michel	
Adresse	Rue	27, rue Montriblound	
	Code postal et ville	69009	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

 26 bis, rue de Saint Pétersbourg
 75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 IV / 260599

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AM 1890 - PGR/EVE	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0211023	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE CATALYTIQUE DE FABRICATION D'ALKYLMERCAPTANS PAR ADDITION D'HYDROGENE SULFURE SUR UNE OLEFINE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4-8, cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ZAUSA	
Prénoms		Elodie	
Adresse	Rue	11, Chemin Nadau	
	Code postal et ville	33760	TARGON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
 25 septembre 2002 Pierre GRANET			

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR03/002789

International filing date: 23 September 2003 (23.09.2003)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 02/11923
Filing date: 25 September 2002 (25.09.2002)

Date of receipt at the International Bureau: 22 July 2005 (22.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse